

令和 2 年 6 月 18 日現在

機関番号：13501

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05917・19K21086

研究課題名(和文) C-S-Hの共存作用に基づくエトリンガイトの膨張性評価手法の構築

研究課題名(英文) Study of evaluation method of ettringite expansion based on coexistence of C-S-H

研究代表者

佐藤 賢之介 (SATO, Kennosuke)

山梨大学・大学院総合研究部・特任助教

研究者番号：20821606

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：C-S-Hがセメント硬化体の膨張をもたらすエトリンガイト二次生成を促進するメカニズムを明らかにすることを目的として検討を行った。モノサルフェートおよび、C-S-Hを純薬合成し、モノサルフェートにC-S-H等の物質を混合して、硫酸ナトリウム溶液を用いて練り混ぜ水とさせた。その結果、C-S-Hが共存した場合にはエトリンガイトが迅速に生成されるとともに、材齢の経過に伴って増大し続けることが明らかとなった。C-S-H以外でも、C-S-Hと同様のSi-O結合が形成された場合にエトリンガイトが同程度まで生成されたことから、C-S-Hの構造がエトリンガイト二次生成の促進に多大な影響を及ぼすと考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エトリンガイト二次生成および、それに伴う膨張発生メカニズムについては長年議論されてきたが、未だ未解明な点が多い。特にC-S-Hがエトリンガイト二次生成を促進する現象は、仮説の域にあった。本研究は、純薬合成したセメント水和物を用いて単純化した実験を行うことによって、C-S-Hの影響を直接的に把握した。これは、今後のエトリンガイト二次生成に起因する、セメント・コンクリート硬化体の膨張現象を統一的に解釈するための足掛かりとなるものであり、ひいてはエトリンガイト二次生成による劣化予測を実現することにも繋がる。したがって、本研究結果は学術的意義、社会的意義が高いものであると考える。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to clarify the mechanism which C-S-H promotes the secondary ettringite formation that causes the expansion of hardened cement paste. Monosulfate and C-S-H were synthesized, after which coexisting materials such as C-S-H were mixed with monosulfate and hydrated with a sodium sulfate solution. As a result, it was clarified that when C-S-H coexisted, ettringite was rapidly produced and continued to increase with age. Even in cases other than C-S-H, ettringite was produced to the same extent when the Si-O bond, which is also observed in C-S-H, was formed. It was therefore considered that the structure of C-S-H has a great influence on the promotion of the secondary ettringite formation.

研究分野：セメント化学、コンクリート工学

キーワード：エトリンガイト 二次生成 C-S-H 硫酸塩劣化 DEF

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

コンクリートの「膨張」や「ひび割れ」に関する問題は、古くから多くの技術者や研究者を悩ませてきた。近年では、“エトリンタイトの二次生成”による硫酸塩劣化が注目されている。エトリンタイトは、セメント水和初期に生成された後にモノサルフェートに変化するが、土壌中の硫酸塩がモノサルフェートと反応すると、エトリンタイトが二次生成(再生成)し、周囲に圧力を与えながら膨張して、剛性の低下を導く。地中構造物などの長期性能の低下要因となり、放射性廃棄物処分施設等の重要施設も影響を受ける可能性があるため、エトリンタイトの生成および膨張性状を把握し、予測することが求められている。

エトリンタイト二次生成による膨張機構に関しては、エトリンタイトが局所的に生成する「結晶成長圧説」と、均一に生成する「ペースト膨張説」の2大説が存在している。また、エトリンタイトには“膨張性”のものと“非膨張性”のものの両者が存在することも報告されるなど、生成と膨張に関する統一の見解は未だ存在しない。根本的な機構が未解明であるため、劣化対策や予測は困難となっている。

これまで研究代表者は、エトリンタイトの生成・膨張に関連して、エトリンタイト周囲の共存物質の影響に着目した検討を行い、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)がエトリンタイトの二次生成や膨張に関与している可能性を見出した。さらに、共存C-S-Hがエトリンタイトの二次生成を促進するという実験的事実を、初めて明らかにした。

しかしながら、エトリンタイトの二次生成におけるC-S-H共存の影響は依然として明らかではなく、C-S-Hによるエトリンタイト生成促進機構や、生成したエトリンタイトの膨張性について把握することが必要であるとの結論に至っている。

2. 研究の目的

本研究は、モノサルフェートおよびC-S-H等の共存物質を純薬合成し、それらを用いた単純な実験系によって、C-S-Hの共存がエトリンタイトの二次生成を促進するメカニズムを明らかにすること、生成したエトリンタイトの膨張性状の把握を行うことを研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) モノサルフェートおよび共存物質の作製

モノサルフェートは、試薬の炭酸カルシウムおよび酸化アルミニウムを用いてC₃Aを作製し、二水石膏とともに水和させて合成した。共存物質としては、珪石微粉末、水酸化カルシウム、CaO/SiO₂モル比(C/S比)0.8、1.0、1.2、1.4のC-S-Hを用いた。C-S-Hは、所定のC/S比となるように水酸化カルシウム飽和溶液にケイ酸エチル溶液を混合するゾル-ゲル法によって合成した。珪石微粉末、水酸化カルシウムについては市販品を用いた。なお、珪石微粉末は硫酸ナトリウムと反応しないため、他の共存物質の比較対象とした。

さらに、C-S-H共存試料との比較を行うため、非晶質シリカおよびC-S-HにAlを置換したC-A-S-H(C/S比0.8、1.0、1.5)も共存物質として用いた。非晶質シリカは市販品を用いた。また、C-A-S-HはPardal et al.の手法を参考にして合成した。C₃Aをイオン交換水に溶解させて攪拌し、10日後に吸引ろ過によりC₃A飽和溶液を得た。飽和溶液のCa濃度を調整するため、水酸化カルシウムを添加し、そこに上記の手法によって合成した各C/S比のC-S-HをAl/Si比が0.05となるように添加した。混合後、時々ハンドシェイクにより攪拌を行い30日間静置した後、吸引ろ過により固相と液相を分離した。

(2) 前処理乾燥

合成したモノサルフェートおよび各共存物質は、磁性乳鉢を用いて粉碎し、目開き90μmのふるいを全通させることによって粒度の条件が一定であると見なした。その後、各物質をRH0%条件下において恒量となるまで乾燥させた。RH0%乾燥は、110℃乾燥炉において恒量となるまで乾燥を行った。

(3) 硫酸ナトリウム練り混ぜ水和

前処理乾燥後のモノサルフェートおよび共存物質は、0.5mol/L硫酸ナトリウム水溶液を用いて、練り混ぜ水和を行った。モノサルフェートに対して各共存物質をそれぞれ質量比1:1で混合し、練り混ぜ水和させた。C-S-Hの化学組成の影響について検討するため、水酸化カルシウムと非晶質シリカの両者を混合した配合を設定し、[水酸化カルシウム+非晶質シリカ]中のC/S比がそれぞれ0.8、1.0、1.2および1.4となるように調整して、モノサルフェートと混合した。

混合した粉体に対して、2質量倍の0.5mol/L硫酸ナトリウム水溶液を加えて3分間手練りした後、スチロール瓶に整型した。スチロール瓶には窒素ガスを封入し、20℃環境下で1日、7日、28日の封緘養生を行った。養生後、スチロール瓶から試料を取り出し、アセトンを用いて水和を停止させた。その後、アスピレーターによる減圧環境下でアセトンを揮発させ、磁性乳鉢を用いて目開き90μmふるいを通過するように試料を粉碎した。粉碎した各試料はすべて、塩化リチウム飽和溶液を用いてRH11%に調湿したデシケータ内に静置し、試料質量が一定となるまで乾燥させた。

(4) 水和生成物の定量

前処理乾燥後のモノサルフェートおよび各種共存物質、硫酸ナトリウム練り混ぜ水和後の試料は、粉末X線回折/リートベルト解析(XRD/Rietveld)により生成物の同定・定量を行った。XRDはターゲット:Cu-K、管電圧:40kV、管電流:40mA、走査範囲: $2\theta = 5\sim 70^\circ$ 、ステップ幅: 0.02° 、走査速度: $2^\circ/\text{min}$ の条件により測定した。内部標準物質として、コランダム(-Al₂O₃)を10mass%内割混合した。リートベルト解析は、TOPAS ver. 4.2 (Bruker AXS社製)を用いて行った。

(5) 原子結合状態の評価

赤外分光法では、物質に幅広い波長を含む赤外光を照射し、特定の分子の固有振動数と同じ波長で分子の振動や回転運動の励起状態へと遷移させ、透過または反射した光を測定することで、試料の構造に関する情報を得ることが可能である。そこで、水和前後におけるモノサルフェートおよび共存物質中の原子結合状態について把握するため、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) による測定を行った。

FT-IR測定はFT-IR8700(島津製作所製)を使用し、拡散反射法によって行った。拡散反射装置は、DRS-8000(島津製作所製)を使用し、標準試料として臭化カリウム(KBr)を用いた。測定範囲は $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ として、分解能 4cm^{-1} 、積算回数32回の条件で測定を行った。

(6) Al化学形態の評価

²⁷Al NMRでは、結晶質や非晶質を問わず、試料中に存在するAl原子核の配位数の違いが検出され、Al原子核の化学的環境の相違を推定することが可能である。そこで、硫酸ナトリウムによる練り混ぜ水和後の試料中のAlの化学形態を把握するため、²⁷Al NMR測定を行った。NMRはJEOL RESONANCE ECA800を使用し、サンプル管は3.2mm、積算回数256回として測定を実施した。測定試料は、モノサルフェートに共存物質を混合し、硫酸ナトリウム練り混ぜ水和させたものとした。

4. 研究成果

(1) C-S-Hがエトリンガイト二次生成に及ぼす影響

図1に水和後1日試料のXRDパターンを示す。まず、 $2\theta = 10.0^\circ$ 付近のモノサルフェートのピークに着目すると水酸化カルシウム(CH)共存試料、非晶質シリカ(AS)共存試料および、その両者を共存させた試料(CH+AS)では、珪石微粉末(Quartz)共存の場合と比較してモノサルフェートの結晶ピークが低下したことが確認され、特にASを多く含む試料ほどピークが低下した。また $2\theta = 9.0^\circ$ 付近のエトリンガイトの結晶ピークについては、ASのみを共存させた試料でQuartz共存の場合に比べて増大したが、CHを共存させた試料については低下する結果となった。その一方でC-S-H共存試料では、モノサルフェートのピークはほとんど消失し、エトリンガイトのピークが増大するという既報と同様の結果が得られた。特に高C/S比のC-S-Hが共存した試料ほどエトリンガイトのピークが増大する結果が示された。

図2に水和後7日、また図3に28日試料のXRDパターンをそれぞれ示す。C-S-H共存試料に加えて(CH+AS)共存試料、CHの単独共存試料についても、モノサルフェートのピークが消失したことが確認された。また、エトリンガイトのピークに関しては、C-S-H共存試料のみ材齢の進行に伴って増大した。特に、C/S比が高い試料でこの傾向が顕著に表れた。

以上のことから、C-S-Hが共存した場合、モノサルフェートが速やかに溶解し、エトリンガイトの二次生成が迅速かつ継続的に生じる

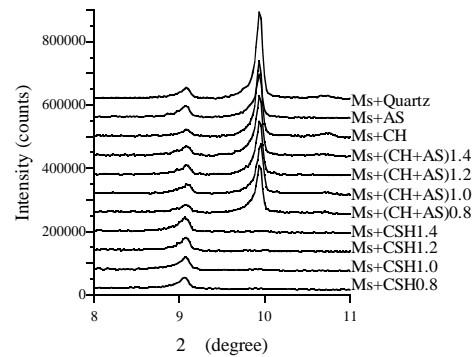


図1 水和後1日のXRDパターン

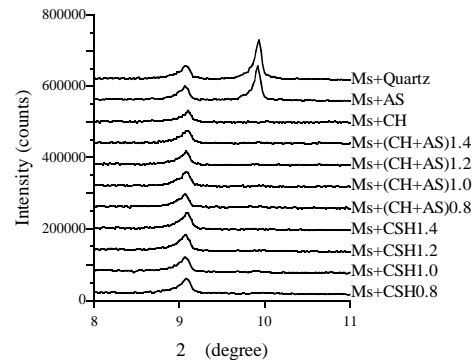


図2 水和後7日のXRDパターン

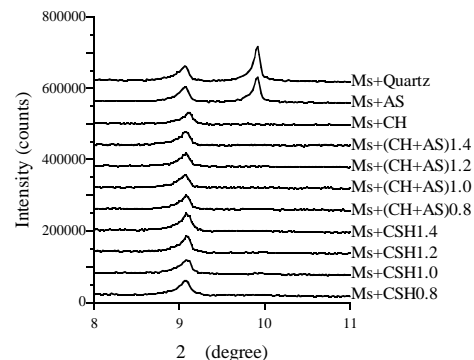
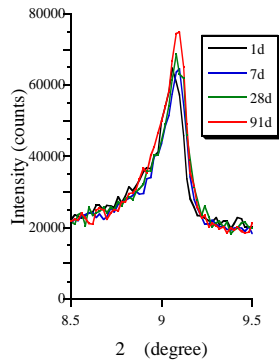
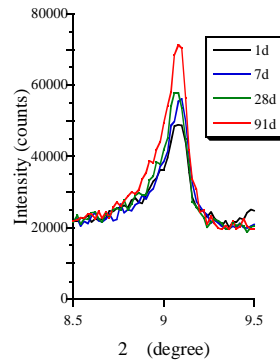


図3 水和後28日のXRDパターン

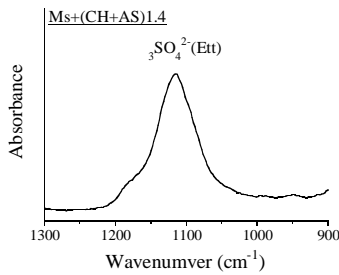


(a) C-S-H 共存試料

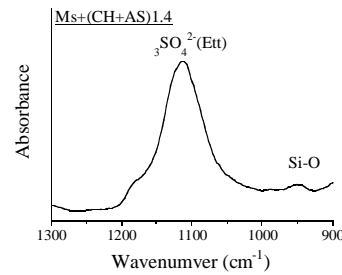


(b) CH+AS 共存試料

図4 XRD パターンの経時変化



(a) 材齢 28 日



(b) 材齢 91 日

図5 (CH+AS) 共存試料の赤外吸収スペクトル

ことが明らかとなった。

図4 (a)および(b)に C-S-H 共存試料および (CH+AS) 共存試料 (ともに C/S=1.4) の各材齢における XRD パターンを $2\theta = 8.5^\circ \sim 9.5^\circ$ の範囲でそれぞれ示す。 $2\theta = 9.0^\circ$ 付近のエトリンタイトのピークは、C-S-H 共存試料では材齢 91 日まで継続的に増大した。一方、(CH+AS) 共存試料については、材齢 1 日から 7 日にかけて増大した後、28 日までは顕著な変化は確認されず、また C-S-H 共存の場合と比較してピークが小さい結果であった。しかし、91 日試料では、28 日試料と比較してエトリンタイトのピークが大幅に、かつ C-S-H 共存の場合と同程度まで増大した。このように、(CH+AS) 共存試料の場合でも、十分な時間が経過した際には C-S-H と同様にエトリンタイトが生成されることが示された。

(2) 原子結合状態の評価

材齢 91 日の C-S-H (C/S=1.4) 共存試料の FT-IR 測定を行った結果、C-S-H 共存試料では、 1100cm^{-1} 付近にエトリンタイトに帰属する SO_4^{2-} 縮重伸縮振動ピークが、 960cm^{-1} 付近に C-S-H 構造中の Si-O 結合の伸縮振動に帰属するピークが確認された。

図5(a)および(b)に、(CH+AS) (C/S=1.4) 共存試料の材齢 28 日および 91 日における IR スペクトルをそれぞれ示す。いずれの試料でも 1100cm^{-1} 付近にエトリンタイトに由来する SO_4^{2-} ピークが確認された。また、91 日試料では C-S-H 共存試料と同様に、 960cm^{-1} 付近に Si-O 伸縮振動ピークが確認された。C-S-H は、CH および AS を液相中で反応させることによっても合成可能であることが知られている。したがって、(CH+AS) 共存試料では材齢経過に伴い試料中において C-S-H が生成されたものと考えられる。したがって、XRD 結果と併せて考察すると、(CH+AS) 共存試料では C-S-H が形成されていた材齢 91 日試料において、エトリンタイト生成量が C-S-H 共存試料と同程度まで増大したことから、C-S-H の単純な化学組成 (C/S 比) ではなく、C-S-H 自体の構造がエトリンタイト二次生成の促進に関わっているものと考えられた。

(3) 今後の展望

本研究において明らかにした実験的事実は、C-S-H によるエトリンタイト二次生成の促進メカニズムに関する新しい知見であり、特筆に値するものと言える。今後は、C-S-H の原子結合および微細構造がエトリンタイトの二次生成および、その際の膨張性状に及ぼす影響について、詳細な検証を行う必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 佐藤 賢之介, 斎藤 豪, 品川 英斗, 佐伯 竜彦	4. 巻 72
2. 論文標題 C-S-Hの共存によるエトリンガイト二次生成の促進機構に関する検討-AIの結合状態がエトリンガイトの二次生成に及ぼす影響の検討 その2-	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 セメント・コンクリート論文集	6. 最初と最後の頁 25-32
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.14250/cement.72.33	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kennosuke Sato, Tsuyoshi Saito, Eito Shinagawa, Tatsuhiko Saeki	4. 巻 16
2. 論文標題 Effects of Pre-Drying and Coexisting Materials on Secondary Ettringite Formation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Advanced Concrete Technology	6. 最初と最後の頁 587-599
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3151/jact.16.587	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kennosuke Sato, Tsuyoshi Saito, Michio Kikuchi, Tatsuhiko Saeki	4. 巻 17
2. 論文標題 Relationship Between Expansion Characteristics of Heat-Cured Mortars During Water Curing and Origins of Ettringite Formation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Advanced Concrete Technology	6. 最初と最後の頁 260-268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3151/jact.17.260	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 OTSUKA SAKATA HERLY NICOLAS, 佐藤 賢之介, 齊藤 成彦	4. 巻 73
2. 論文標題 硫酸ナトリウムの短期間の作用がセメント硬化体における酸素移動性状に及ぼす影響	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 セメント・コンクリート論文集	6. 最初と最後の頁 79-86
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.14250/cement.73.79	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 OTSUKA SAKATA HERLY NICOLAS、佐藤賢之介、齊藤成彦
2. 発表標題 硫酸ナトリウムの作用がセメント硬化体における酸素移動性状に及ぼす影響
3. 学会等名 第73回セメント技術大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 OTSUKA SAKATA HERLY NICOLAS、佐藤賢之介、齊藤成彦
2. 発表標題 硫酸ナトリウムの作用を受けたセメント硬化体の空隙構造の評価および水和生成物の変質との関連についての検討
3. 学会等名 土木学会全国大会第74回年次学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤賢之介、齊藤成彦
2. 発表標題 C-S-Hによる硫酸イオンの収着に関する基礎的検討
3. 学会等名 土木学会全国大会第74回年次学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊直哉、佐藤賢之介、齊藤成彦
2. 発表標題 C-S-Hの共存がエトリンガイト二次生成の経時変化に及ぼす影響
3. 学会等名 第74回セメント技術大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----